

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 355**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08K 7/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2013 PCT/EP2013/067336**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14033017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2013 E 13756010 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2888321**

54 Título: **Compuestos de polipropileno**

30 Prioridad:

**27.08.2012 EP 12181829**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.03.2017**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**HEMMETER, MARKUS;  
GAHLEITNER, MARKUS;  
TRANNINGER, CORNELIA;  
DOSHEV, PETAR y  
JERABEK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 606 355 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Compuestos de polipropileno

La presente invención se relaciona con una composición de fibra reforzada así como con artículos formados de estos.

5 El polipropileno es un material utilizado en una amplia variedad de campos técnicos, y los polipropilenos reforzados en particular han adquirido una relevancia en campos que anteriormente dependían de materiales no poliméricos, en particular metales. Un ejemplo particular de polipropilenos reforzados son polipropilenos reforzados con fibra de vidrio. Dichos materiales permiten la adaptación de las propiedades de la composición al seleccionar el tipo de polipropileno, la cantidad de fibra de vidrio y a veces al seleccionar el tipo de agente de acoplamiento utilizado. De acuerdo con lo anterior, hoy en día el polipropileno reforzado con fibra de vidrio es un material bien establecido para aplicaciones que requieren una alta rigidez, resistencia a la deformación por calor y resistencia tanto a la carga de fractura por impacto como dinámica (ejemplos incluyen componentes para automóviles con función de soporte de carga en el compartimento del motor, partes de soporte para paneles de estructura polimérica, componentes de lavadoras y lavaplatos). Sin embargo, un inconveniente del material de fibra reforzada disponible comercialmente es su fluidez y procesabilidad limitadas. El hecho de que exista una clara correlación negativa entre el contenido de fibra de vidrio (que usualmente varía entre el 10 y el 40% en peso) y la fluidez (MRF) hace que la formación de una pared delgada o de partes delicadas sea difícil o imposible.

Subsiste una necesidad en la técnica de tener grados de polipropileno (PP) que combinen un nivel de rigidez muy elevado conseguido normalmente con compuestos de fibra de vidrio (GF) con una mayor tenacidad. Un parámetro clave en este contexto es la deformación hasta ruptura (o alargamiento hasta ruptura,  $\epsilon_B$ ) que normalmente está a un nivel muy bajo, es decir, < 3.0%) para grados de PP/GF.

En general este objetivo se considera difícil de lograr debido a que el acoplamiento en los compuestos de PP/GF logrado por una reacción química entre el tamaño de GF (recubrimiento superficial) y el promotor de adhesión aplicado normalmente está limitando la deformación del polímero de matriz. El límite en la deformación se hace incluso más fuerte con el incremento del contenido de fibra de vidrio, pero por otra parte la calidad del acoplamiento es decisiva para la rigidez y resistencia al impacto (tenacidad) del material.

Debido a requisitos de legislación en la reducción de emisión de carbono y la necesidad de motores económicos es de especial interés en la industria del automóvil validar todos los tipos potenciales de peso ligero. Los posibles campos de interés incluyen la sustitución de "materiales de alta densidad" al reemplazarlos con fuentes más ligeras o aligerando el peso de la parte pertinente. Por lo tanto un método es el uso de espumación ya sea química o física. Para que la espumación tenga éxito en las aplicaciones pertinentes, como portadores de instrumentos similares, recubrimientos, portadores estructurales, en la parte superior de la reactividad de espumación se desea que tenga una buena fluidez de los plásticos utilizados con el fin de emparejar el llenado previo de la pared delgada y tener bajos niveles de tensión en la parte para permitir una formación de espuma adecuada y constante y el llenado los espesores de paredes requeridos.

Fujiyama M. y Kimura S. describen en "Effect of Molecular Parameters on the Shrinkage of Injection-phase Molded Polypropylene" (J.Appl.Polym.Sci. 22 (1978) 1225-1241) composiciones en homopolímeros de PP, copolímeros aleatorios y de impacto con fibras de vidrio que se han investigado en términos de contracción. Los polímeros se caracterizan solo muy superficial, y para nada las fibras de vidrio; faltan datos mecánicos.

40 El documento WO 98/16359 A1 describe gránulos de PP con forma de varilla que contienen fibras de vidrio y de PP, las fibras tienen la longitud de los gránulos. El núcleo contiene una mezcla de GF con fibras de PP, las fibras son un homopolímero de PP y un copolímero aleatorio con  $\leq 10\%$  en peso de C2 o C4-C10 como comonomero, mientras que la cubierta comprende un homopolímero de PP y/o un copolímero aleatorio con  $\leq 10\%$  en peso de C2 o C4-C10 como comonomero y/o un copolímero de impacto de PP con  $\leq 27\%$  en peso de C2 o C4-C10 como comonomero.

45 El documento EP 2062936 A1 describe composiciones de fibra de vidrio de PP con  $> 15\%$  en peso de fibras de vidrio y una composición heterofásica de PP que comprende una fase de matriz y por lo menos dos componentes elastoméricos dispersos con un contenido total de comonomero de  $\leq 12\%$  en peso y un contenido de comonomero en la fase elastomérica de  $\leq 20\%$  en peso.

50 El documento EP 2308923 B1 describe composiciones de fibras reforzadas que comprenden (a) un copolímero heterofásico de EP, (b) un homo o copolímero de PP con MRF  $\leq 500$ , y (c) fibras que tienen una buena fluidez.

De acuerdo con lo anterior, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de fibra reforzada con una fluidez excelente y un buen alargamiento en ruptura. Es un objeto adicional de la presente invención obtener un buen equilibrio de las propiedades mecánicas, tales como módulo de flexión, resistencia al impacto y

alargamiento hasta ruptura. Más aún, es un objeto de la presente invención mejorar el proceso de producción haciéndolo más efectivo, es decir, sin necesidad de una mezcla de múltiples polímeros diferentes involucrados.

El hallazgo de la presente invención es que se puede obtener un material de refuerzo fibroso con unas propiedades mecánicas y de procesamiento excelentes con fibras embebidas en copolímero aleatorio de etilenpropileno monofásico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de fibra reforzada que comprende

(a) un copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO),

(b) fibras (F), y

(c) un polipropileno polar modificado como promotor de adhesión (AP),

(d) opcionalmente una mezcla madre, y

(e) opcionalmente uno o más aditivos

en la que

(i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 de por lo menos 5 g/10 min,

(ii) las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste de fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y fibras de grafito,

(iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua que es la matriz de la composición de fibra reforzada.

Cabe señalar que el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) de por lo menos 5 g/10 min. Preferiblemente, el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) es de por lo menos 7 g/10 min, más preferiblemente de por lo menos 10 g/10 min, incluso más preferiblemente de por lo menos 12 g/10 min. El límite superior del índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) preferiblemente no es superior a 500 g/10 min, más preferiblemente no superior a 250 g/10 min, incluso más preferiblemente no superior a 150 g/10 min. Se debe entender que cada límite superior se puede combinar con cada límite inferior. De acuerdo con lo anterior, se prefiere especialmente que el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO) tenga un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) en el rango de 5 a 500 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 7 a 250 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 10 a 150 g/10 min.

También es posible se utilice más de un tipo de PP-RACO, siempre que todos los PP-RACO utilizados formen una sola fase, y siempre que la monofase completa cumpla los requisitos físicos y químicos que se describen aquí para el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO). Sin embargo, se prefiere especialmente se utiliza solo tipo de PP-RACO en la presente composición de fibra reforzada

En una realización adicional de la composición de fibra reforzada, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) comprende 1.0 a 8.0% en peso de etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. El límite superior de el etileno y/o el contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> es 8.0% en peso, 7.0% en peso, 6.0% en peso, 5.0% en peso, 4.6% en peso. El límite inferior del etileno y/o contenido de  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> es 0.5% en peso, 1.0% en peso, 1.2% en peso, 1.3% en peso, o 1.4% en peso. Se debe entender que cada límite superior se puede combinar con cada límite inferior, resultando, por ejemplo, en un rango de 0.5 a 8.0% en peso, más preferiblemente en un rango de 1.0% en peso a 6.0% en peso, aún más preferiblemente en un rango de 1.0 a 5.0% en peso, como en un rango de 1.5 a 4.6% en peso.

En una realización adicional, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una distribución de peso molecular o de comonomero monomodal, bimodal o multimodal.

En una realización, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una distribución de peso molecular o de comonomero monomodal o bimodal.

En una realización, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una distribución de peso molecular o de comonomero monomodal.

## ES 2 606 355 T3

En una realización, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una distribución de peso molecular o de comonomero bimodal.

En una realización, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una distribución de peso molecular o de comonomero multimodal.

- 5 En una realización, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) de no más de 20% en peso, preferiblemente no más de 15% en peso, aún más preferiblemente no más de 12% en peso, tal como 1.0 a 20% en peso, 1.2 a 15% en peso, 1.4 a 15% en peso, 1.5 a 12% en peso.

10 Cabe señalar que la presente invención se refiere a composiciones de fibras reforzadas en las que la fase polimérica forma una fase continua que es la matriz de las fibras. Por lo tanto, el polímero que forma la matriz para las fibras en la composición es monofásico. La fase polimérica no contiene (co)polímeros elastoméricos que formen inclusiones como segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto, tal como el alargamiento a ruptura. Una fase polimérica que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase por contraste se denominaría heterofásica y no hace parte de la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no define una composición de fibra reforzada que comprende un copolímero de propileno heterofásico. Dichas composiciones de fibras reforzadas se excluyen de la presente invención. De esta manera, la composición de fibra reforzada de acuerdo con la presente invención define una matriz para fibras que es monofásica.

20 Por lo tanto las propiedades mecánicas deseadas del compuesto de fibra reforzada se controlan esencialmente mediante el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO) en combinación con el promotor de adhesión (AP) mejorando la adhesión e inserción de las fibras. Se considera que el polímero de dicho compuesto forma una fase continua. Se excluyen inserciones adicionales de la segunda o más fases elastoméricas dirigidas a mejorar las mismas propiedades mecánicas.

25 Los componentes esenciales de la presente composición de fibra reforzada son las fibras (F). Preferiblemente, las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste de fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y fibras de grafito. Se prefieren las fibras de vidrio. En particular, las fibras de vidrio son fibras de vidrio cortadas, también conocidas como fibras cortas o hebras cortadas.

Las fibras de vidrio cortas o cortadas que se utilizan en la composición de fibra reforzada preferiblemente tienen una longitud promedio de 1 a 10 mm, más preferiblemente de 1 a 7 mm, por ejemplo, de 3 a 5 mm, o 4 mm. Las fibras de vidrio cortas o cortadas que se utilizan en la composición de fibra reforzada preferiblemente tienen un diámetro promedio de 8 a 20  $\mu$ m, más preferiblemente de 9 a 16  $\mu$ m, por ejemplo, de 10 a 15  $\mu$ m.

- 30 Preferiblemente, las fibras (F) tienen una relación de aspecto de 125 a 650, preferiblemente de 150 a 450, más preferiblemente de 200 a 400, incluso más preferiblemente de 250 a 350. La relación de aspecto es la relación entre la longitud promedio y el diámetro promedio de las fibras.

35 El polipropileno polar modificado se aplica como promotor de adhesión (AP) con el fin de conseguir una reacción química entre las fibras de vidrio y el promotor de adhesión. Como resultado, las fibras de vidrio se pueden dispersar de forma más fácil y uniforme en la matriz polimérica.

40 En una realización adicional, el índice de fluidez global MFR<sub>2</sub> (230°C), es decir, el índice de fluidez del compuesto de fibra reforzada es de por lo menos 2.0 g/10 min. En una realización, el índice de fluidez global MFR<sub>2</sub> (230°C) es de por lo menos 3.0 g/10 min. Se puede proporcionar un límite superior como 100 g/10 min. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que la composición de fibra reforzada tenga un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) en el rango de 2.0 a 100 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 3.0 a 70 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 3.5 a 50 g/10 min, tal como en el rango de 4.0 a 35 g/10 min.

45 En una realización adicional, el módulo de tensión general, es decir, el módulo de tensión del compuesto de fibra reforzada es de por lo menos 5.000 MPa, en una realización, el módulo de tensión del compuesto de fibra reforzada es de por lo menos 5.500 MPa, en una realización adicional, el módulo de tensión del compuesto de fibra reforzada es de por lo menos 6.000 MPa.

El límite superior del módulo de tensión del compuesto de fibra reforzada puede ser de 9.000 MPa. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que el módulo de tensión general, es decir, el módulo de tensión del compuesto de fibra reforzada este en el rango de 5.000 a 9.000 MPa, más preferiblemente en el rango de 5.500 a 8.800 MPa, incluso más preferiblemente en el rango de 6.000 a 8.700 MPa.

- 50 Una realización adicional se relaciona con una composición de fibra reforzada como se describió anteriormente, en la que la composición comprende

(a) 30 a 75% en peso de un copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO), preferiblemente 40 a 70% en peso, más preferiblemente de 45 a 70% en peso, por ejemplo, del 49 a 69% en peso,

5 (b) 20 a 45% en peso de fibras (F), preferiblemente del 25 a 45% en peso, más preferiblemente del 26 al 40% en peso, por ejemplo, del 30 a 40% en peso, y

(c) 0.5 a 5.0% en peso de un polipropileno polar modificado como promotor de adhesión (AP), preferiblemente del 1.0 a 4.0% en peso, más preferiblemente del 1.0 a 3.0% en peso, por ejemplo, del 1.1 al 2.9% en peso, con base en el peso total de la composición de fibra reforzada.

10 Cabe señalar que las realizaciones que se han descrito anteriormente se pueden combinar entre sí, que incluyen los límites superiores e inferiores descritos. Por ejemplo, la composición de fibra reforzada con las siguientes características sería una realización adicional de la invención:

Una composición de fibra reforzada que comprende

(a) 30 a 75% en peso, preferiblemente 40 a 70% en peso, más preferiblemente 45 a 70% en peso, por ejemplo 49 a 69% en peso, de un copolímero de polipropileno aleatorio que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO)

15 (b) 20 a 45% en peso, preferiblemente 25 a 45% en peso, más preferiblemente 26 a 40% en peso, por ejemplo 30 a 40% en peso, de fibras (F) y

(c) 0.5 a 5.0% en peso, preferiblemente 1.0 a 4.0% en peso, más preferiblemente 1.0 a 3.0% en peso, por ejemplo 1.1 a 2.9% en peso, de un polipropileno modificado polar como promotor de adhesión (AP), preferiblemente dicho polipropileno modificado polar es polímero de propileno injertado con anhídrido maleico,

20 con base en el peso total de la composición de fibra reforzada, preferiblemente con base en la cantidad total de copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO), de fibras (F) y del promotor de adhesión (AP) juntos, en la que

(i) el copolímero de polipropileno aleatorio (PP-RACO) tiene un contenido de etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> de 1.1% en peso a 4.9% en peso, un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 de por lo menos 10 g/10 min y una distribución de pesos moleculares o de comonomero monomodal o bimodal,

25 (ii) las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste de fibras de vidrio que tienen una relación de aspecto de 150 a 450,

(iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua que es la matriz de la composición de fibras reforzadas.

30 Ahora se describirá la presente invención con mayor detalle. Las realizaciones preferidas adicionales de acuerdo con la presente invención se pueden tomar de las reivindicaciones adjuntas.

35 Es evidente que a partir del texto "el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua que es la matriz de la composición de fibra reforzada" la presente invención se refiere a composiciones de fibras reforzadas en las que la fase polimérica forma una fase continua que es la matriz de las fibras. Por lo tanto, el polímero que forma la matriz de las fibras en la composición es monofásico. Las propiedades mecánicas deseadas del compuesto de fibra reforzada por lo tanto están esencialmente controladas por el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) en combinación con el promotor de adhesión (AP) que mejora la adhesión y la inserción de las fibras. Se considera que el polímero de dicho compuesto forma una fase continua. Se excluyen inserciones adicionales de fases elastoméricas dirigidas a mejorar las mismas propiedades mecánicas.

40 Preferiblemente, las fibras (F) se dispersan individualmente dentro de la matriz final de la composición de fibra reforzada.

45 Adicionalmente, se desea que la composición de fibra reforzada tenga un alto índice de fluidez que sea suficientemente alto para permitir una buena procesabilidad. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que en la presente invención la composición de fibra reforzada tenga un MFR<sub>2</sub> (230°C) de por lo menos 3.0 g/10 min. Se puede dar un límite superior de 100 g/10 min, De acuerdo con lo anterior, se prefiere que la composición de fibra reforzada tenga un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) en el rango de 2.0 a 100 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 3.0 a 70 g/10 min, incluso más preferiblemente en el rango de 3.5 a 50 g/10 min, como en el rango de 4.0 a 35 g/10 min.

Como se explicará con detalle luego, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) puede ser unimodal o multimodal, como bimodal, en vista de la distribución de pesos moleculares y/o la distribución del contenido de comonomero.

De esta manera, la expresión "multimodal" o "bimodal" utilizada aquí se refiere a la modalidad del polímero, es decir

- 5   ▪ la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es la gráfica de la fracción de pesos moleculares como una función de su peso molecular,

y/o

- la forma de su curva de distribución de contenido de comonomero, que es la gráfica del contenido de comonomero como una función del peso molecular de las fracciones poliméricas.

- 10 Como se explicará adelante, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO), si es de carácter multimodal o bimodal, se puede producir al mezclar diferentes tipos de polímeros, es decir, de diferentes pesos moleculares y/o contenido de comonomero. Sin embargo, se prefiere que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se produzca en un proceso de múltiples etapas secuenciales, utilizando reactores en una configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico
- 15 tendrá su propia distribución de pesos moleculares y/o distribución de contenido de comonomero.

Cuando las curvas de distribución (contenido de peso molecular o de comonomero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares o la curva de distribución de contenido de comonomero del polímero final, estas curvas pueden presentar dos o más máximos o por lo menos ser claramente más amplias cuando se comparan con curvas para las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o

20 más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

De acuerdo con lo anterior, en el caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonomero, la división de las fracciones es aproximadamente de 50:50. De esta manera, en una realización, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) comprende dos fracciones que difieren en su contenido de comonomero, como contenido de etileno, en la que la primera fracción está presente entre el 40 y el 60% en peso y la segunda

25 fracción entre el 60 y el 40% en peso.

El copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se puede producir en una etapa de polimerización realizada en uno o más reactores de polimerización. De forma deseable, se puede producir el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) que comprende dos o más copolímeros de propileno diferentes al llevar a cabo la polimerización en dos o más reactores de polimerización diferentes (por ejemplo, reactores en masa y/o en fase

30 gaseosa; como reactores en masa, se prefieren los reactores de bucle) para generar polímeros de las diferentes distribuciones de pesos moleculares deseadas o constitución de comonomero en los diferentes reactores de polimerización.

El copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) comprende, preferiblemente consiste de, etileno y/o por lo menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$ , preferiblemente por lo menos una  $\alpha$ -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente etileno y/o 1-buteno, incluso más

35 preferiblemente etileno.

Preferiblemente, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una temperatura de fusión  $T_m$  medida de acuerdo con la ISO 11357-3 de por lo menos  $135^\circ\text{C}$ , más preferiblemente de por lo menos  $140^\circ\text{C}$ , incluso más preferiblemente en el rango de  $135$  a  $160^\circ\text{C}$ , incluso más preferiblemente en el rango de  $140$  a  $156^\circ\text{C}$ .

Adicionalmente se aprecia que las unidades derivadas de etileno y  $\alpha$ -olefinas  $C_4$  a  $C_8$  dentro del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) están distribuidas al azar. La aleatoriedad indica la cantidad de unidades de comonomero aisladas, es decir, aquellas que no tienen ninguna otra unidad de comonomero en las proximidades, en comparación con la cantidad total de comonomeros en la cadena polimérica. En una realización preferida, la aleatoriedad del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) es de por lo menos el 30%, más preferiblemente

40 de por lo menos el 50%, incluso más preferiblemente de por lo menos el 60%, y aún más preferiblemente de por lo menos el 65 %.

La composición de fibra reforzada también comprende un promotor de adhesión (AP).

El promotor de adhesión (AP) preferiblemente comprende un polímero modificado (funcionalizado) y opcionalmente un compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos. Los polímeros modificados con  $\alpha$ -olefina, en particular homopolímeros y copolímeros de propileno, como copolímeros de etileno y propileno entre sí o con

50

otras  $\alpha$ -olefinas, son los más preferidos, puesto que son muy compatibles con los polímeros de la composición de fibra reforzada. También se puede utilizar polietileno modificado.

En términos de estructura, los polímeros modificados preferiblemente se seleccionan entre copolímeros de injerto o en bloque.

5 En este contexto se da preferencia a polímeros modificados que contienen grupos derivados de compuestos polares, en particular seleccionados del grupo que consiste de anhídridos ácidos, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, compuestos hidroxilo, oxazolidina y epóxidos, y también compuestos iónicos.

10 Ejemplos específicos de dichos compuestos polares son anhídridos cíclicos insaturados y sus diésteres alifáticos, y los derivados de diácido. En particular, se puede utilizar anhídrido maleico y compuestos seleccionados entre maleatos de dialquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineales y ramificados, fumaratos de dialquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineales y ramificados, anhídrido itacónico, ésteres de dialquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  lineales o ramificados del ácido itaconico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

15 Se da particular preferencia a utilizar un polímero de propileno injertado con anhídrido maleico como polímero modificado, es decir, como promotor de adhesión (AP).

El polímero modificado, es decir, el promotor de adhesión (AP), se puede producir de una manera sencilla mediante extrusión reactiva del polímero, por ejemplo, con anhídrido maleico en presencia de un generador de radicales libres (como peróxidos orgánicos), como se divulga por ejemplo en el documento EP 0 572 028.

20 Las cantidades preferidas de grupos que se derivan de compuestos polares en el polímero modificado, es decir, el promotor de adhesión (AP), son desde 0.5 a 3.0% en peso, más preferiblemente desde 0.5 a 4.0% en peso, incluso más preferiblemente desde 0.5 a 3.0% en peso.

Los valores preferidos del índice de fluidez  $MFR_2$  (230°C) para el polímero modificado, es decir, para el promotor de adhesión (AP) son desde 1.0 y 500 g/10 min.

25 La presente composición adicionalmente puede contener otros aditivos típicos útiles, por ejemplo, en el sector del automóvil, tal como negro de carbono, otros pigmentos, antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes de nucleación, agentes antiestáticos y agentes deslizantes, en cantidades habituales en la técnica.

Por lo tanto, la invención se refiere a una composición de fibra reforzada que consiste de

(a) un copolímero de polipropileno aleatorio que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$  (PP-RACO),

(b) fibras (F), y

30 (c) Un polipropileno modificado polar como promotor de adhesión (AP),

(d) opcionalmente una mezcla madre, y

(e) opcionalmente uno o más aditivos,

en la que

35 (i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$  (PP-RACO) tiene un índice de fluidez  $MFR_2$  (230° C) medido de acuerdo con la ISO 1133 de por lo menos 5 g/10 min,

(ii) las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste de fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y fibras de grafito,

(iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua que es la matriz de la composición de fibra reforzada.

40 Una realización adicional de la presente invención es una composición de fibra reforzada que consiste de

(a) 30 a 75% en peso, preferiblemente 40 a 70% en peso, más preferiblemente 45 a 70% en peso, aún más preferiblemente 49 a 69% en peso, de un copolímero de polipropileno aleatorio que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_8$  (PP-RACO),

## ES 2 606 355 T3

(b) 20 a 45% en peso, preferiblemente 25 a 45% en peso, más preferiblemente 26 a 40% en peso, aún más preferiblemente 30 a 40% en peso, de fibras (F) y

(c) 0.5 a 5.0% en peso de un polipropileno modificado polar como promotor de adhesión (AP), preferiblemente 1.0 a 4.0% en peso, más preferiblemente 1.0 a 3.0% en peso, por ejemplo 1.1 a 2.9% en peso,

5 (d) 0.0 a 3.0% en peso de una mezcla madre, y

(e) 0.0 a 3.0% en peso de uno o más aditivos,

con base en el peso total de la composición de fibra reforzada, en la que

(i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 de por lo menos 5 g/10 min,

10 (ii) las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste de fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y fibras de grafito,

(iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua que es la matriz de la composición de fibra reforzada.

15 Se debe entender que todas las combinaciones descritas anteriormente también son aplicables a estas realizaciones.

Los aditivos, en este sentido, son por ejemplo negro de carbono, otros pigmentos, antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes de nucleación, agentes antiestáticos y agentes deslizantes.

20 El término mezcla madre significa aditivos unidos al polímero, por ejemplo, concentrados colorantes y aditivos unidos física o químicamente sobre o en el polímero. Se debe apreciar que dichas mezclas madre contienen tan poco polímero como sea posible.

25 El sistema de polimerización para la preparación del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) puede comprender uno o más reactores de suspensión agitados y/o uno o más reactores de fase gaseosa convencionales. Preferiblemente, los reactores utilizados se seleccionan del grupo de reactores de bucle y de fase gaseosa y, en particular, el proceso emplea por lo menos un reactor de bucle. También es posible utilizar varios reactores de cada tipo, por ejemplo, un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa, o dos reactores de bucle y uno o dos reactores de fase gaseosa, en serie.

Preferiblemente, el proceso también comprende una prepolimerización con el sistema catalizador seleccionado, como se describe con detalle luego, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta, el donador externo y el cocatalizador.

30 En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida principalmente comprende propileno, con una pequeña cantidad de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en ella.

La reacción de prepolimerización normalmente se realiza a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 15 a 40°C.

35 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De esta manera, la presión debe estar entre 20 y 100 bar, por ejemplo, entre 30 y 70 bar.

40 Los componentes catalíticos preferiblemente se cargan todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalítico sólido (i) y el cocatalizador (ii) se puedan introducir por separado es posible que se introduzca únicamente una parte del cocatalizador en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las fases de polimerización posteriores. También en dichos casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtiene una reacción de polimerización suficiente allí.

45 Es posible agregar otros componentes a la etapa de prepolimerización. De esta manera, como es conocido en la técnica, en la etapa de prepolimerización se puede agregar hidrógeno para controlar el peso molecular del prepolímero. Adicionalmente, se puede utilizar aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.



El control preciso de las condiciones de prepolimerización y de los parámetros de reacción está dentro de los conocimientos en la técnica.

5 Un reactor de suspensión designa cualquier reactor, tal como un reactor de tanque agitado continuo o en tanda simple o un reactor de bucle, que opera en masa o en suspensión en el que se forma el polímero en forma de partículas. "En masa" significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos el 60% en peso de monómero. De acuerdo con una realización preferida el reactor de suspensión comprende un reactor de bucle en masa.

10 "Reactor de fase gaseosa" significa cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, el reactor de fase gaseosa comprende un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/seg.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso en fase de suspensión-gaseosa, tal como el desarrollado por Borealis y conocido como tecnología Borstar®. A este respecto, se hace referencia a los documentos EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315. Se incorporan aquí como referencia.

15 Un proceso en fase de suspensión-gaseosa adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, se produce el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) de acuerdo con esta invención al utilizar un procatalizador de Ziegler-Natta especial junto con un donador externo especial, como se describe con detalle luego, preferiblemente en el proceso Spheripol® o Borstar®-PP.

Un proceso de múltiples etapas preferido por lo tanto puede comprender las etapas de:

- 20 - producción de un copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) en presencia del sistema catalizador seleccionado, como se describe por ejemplo con detalle luego, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta (i), un donador externo (iii) y el cocatalizador (ii) en un primer reactor de suspensión y opcionalmente en un segundo reactor de suspensión, ambos reactores de suspensión utilizan las mismas condiciones de polimerización,
- 25 - opcionalmente transferencia del producto del reactor de suspensión a por lo menos un primer reactor de fase gaseosa, tal como un reactor de fase gaseosa o un primer y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie,
- recuperación del producto polimérico para su procesamiento posterior.

Con respecto al proceso preferido de suspensión o de fase de suspensión-gaseosa anteriormente mencionado anteriormente, se puede proporcionar la siguiente información general relativa a las condiciones del proceso.

30 La temperatura preferiblemente está entre 40 y 110°C, preferiblemente entre 50 y 100°C, en particular entre 60 y 90°C, con una presión en el rango de 20 a 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, con la opción de agregar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular de una manera per se.

35 El producto de reacción de la polimerización en suspensión, que preferiblemente se lleva a cabo en un reactor de bucle, opcionalmente se transfiere al siguiente reactor(es) de fase gaseosa, en el que la temperatura preferiblemente está en el rango de 50 a 130°C, más preferiblemente de 60 a 100°C, a una presión en el rango de 5 a 50 bar, preferiblemente de 8 a 35 bar, de nuevo con la opción de agregar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular de una manera per se.

40 El tiempo de residencia promedio puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En una realización, el tiempo de residencia promedio en el reactor de suspensión, por ejemplo, un reactor de bucle, está en el rango de 0.5 a 5 horas, por ejemplo, de 0.5 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia promedio en el reactor de fase gaseosa en general será de 1 a 8 horas.

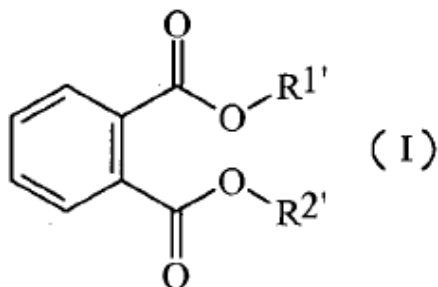
Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en la suspensión, preferiblemente en el reactor de bucle, y/o en un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

45 De acuerdo con la invención, el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se obtiene mediante un proceso de polimerización como se describió anteriormente, en presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico.

El procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se prepara al

a) hacer reaccionar un aducto cristalizado por pulverización o solidificado por emulsión de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1$ - $C_2$  con  $TiCl_4$

b) hacer reaccionar el producto de la fase a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



5

en la que  $R^{1'}$  y  $R^{2'}$  son independientemente por lo menos un alquilo  $C_5$

bajo condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol  $C_1$  a  $C_2$  y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno,

c) lavar el producto de la fase b) o

10 d) opcionalmente hacer reaccionar el producto de la etapa c) con  $TiCl_4$  adicional.

El procatalizador se produce como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de esos documentos se incluye aquí como referencia.

Primero se forma un aducto de  $MgCl_2$  y un alcohol  $C_1$ - $C_2$  de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Preferiblemente como alcohol se utiliza etanol.

15 El aducto, que primero se funde y luego se cristaliza por pulverización o se solidifica por emulsión, se utiliza como portador catalítico.

En la siguiente etapa, el aducto cristalizado por pulverización o solidificado por emulsión de la fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$ , en la que R es metilo o etilo, preferiblemente etilo y n es de 1 a 6, se pone en contacto con  $TiCl_4$  para formar un portador titanizado, seguido de las etapas de

20 • agregar a dicho portador titanizado

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con  $R^{1'}$  y  $R^{2'}$  que son independientemente por lo menos un alquilo  $C_5$ , como por lo menos un alquilo  $C_8$ , o preferiblemente

(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con  $R^1$  y  $R^2$  que son idénticos y son por lo menos un alquilo  $C_5$ , como por lo menos un alquilo  $C_8$ ,

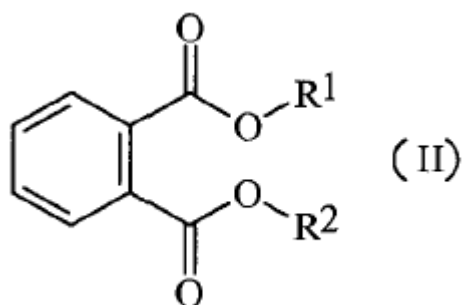
25 o más preferiblemente

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste de ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP), y ftalato de ditridecilo (DTDP), incluso más preferiblemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

30 para formar un primer producto,

• someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura por encima de  $100^\circ C$ , preferiblemente entre 100 y  $150^\circ C$ , más preferiblemente entre 130 y  $150^\circ C$ , de tal manera que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente por lo menos el 80% molar, más preferiblemente el 90% molar, aún más preferiblemente el 95% molar de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

35



R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son metilo o etilo, preferiblemente etilo,

el ftalato de dialquilo de fórmula (II) es el donador interno y

• recuperar dicho producto de transesterificación como composición procatalítica (componente (i)).

- 5 El aducto de la fórmula MgCl<sub>2</sub>\*nROHI en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, en una realización preferida está fundido y luego el fundido preferiblemente se inyecta mediante un gas en un solvente refrigerado o un gas refrigerado, con lo que el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 87/07620. Este aducto cristalizado preferiblemente se utiliza como portador catalizador y reacciona con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 10 92/19658 y WO 92/19653.

Cuando el resto catalítico se retira mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donador interno, en el que ha cambiado el grupo que se deriva del éster de alcohol.

En caso de que quede suficiente titanio sobre el portador, este actuará como elemento activo del procatalizador.

- 15 De lo contrario, la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración de titanio suficiente y por lo tanto su actividad.

Preferiblemente, el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención contiene a lo sumo 2.5% en peso de titanio, preferiblemente a lo sumo 2.2% en peso y más preferiblemente a lo sumo 2.0% en peso. Su contenido de donador preferiblemente está entre el 4 y el 12% en peso y más preferiblemente entre el 6 y el 10% en peso.

- 20 Mas preferiblemente, se ha producido el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención al utilizar etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), proporcionando ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

En una realización preferida se obtiene el procatalizador mediante la tecnología de emulsión desarrollada por Borealis. A este respecto se hace referencia al documento WO 2009/040201. De esta manera, preferiblemente se obtiene el procatalizador mediante un proceso que comprende las etapas de:

- 25 a) preparar una solución de un complejo de un metal del Grupo 2 y un donador de electrones al hacer reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho donador de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico;
- 30 b) agregar dicha solución de dicho complejo a por lo menos un compuesto de un metal de transición de cualquiera de los Grupos 4-6 para producir una emulsión de la fase dispersada la cual contiene más del 50% molar del metal del Grupo 2 en dicho complejo;
- c) agitar la emulsión, opcionalmente en presencia de un estabilizante de emulsión, con el fin de mantener convenientemente las gotas de dicha fase dispersada dentro de un rango de tamaños de partícula promedio de 5 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 100 µm, incluso más preferiblemente de 20 a 50 µm;
- d) solidificar dichas gotas de la fase dispersada; y
- 35 e) recuperar las partículas solidificadas obtenidas del catalizador de polimerización de olefinas.

El metal del Grupo 2 utilizado en la preparación del procatalizador de acuerdo con la tecnología de emulsión es preferiblemente magnesio y el medio líquido orgánico para la reacción del compuesto metálico del Grupo 2

preferiblemente comprende un hidrocarburo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente tolueno. Un compuesto donador de electrones que va a reaccionar con el compuesto metálico del Grupo 2 preferiblemente es un mono o diéster de un ácido carboxílico aromático o un diácido, este último es capaz de formar un complejo con estructura similar a quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático se puede formar in situ al hacer reaccionar un cloruro de ácido carboxílico aromático o dicloruro de diácido con un alcohol C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> y/o un diol, y preferiblemente es ftalato de dioctilo o ftalato de bis- (2-etilhexilo). La reacción para la preparación del complejo metálico del Grupo 2 en general se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 80°C, y en caso de que el metal del Grupo 2 sea magnesio, la preparación del complejo de magnesio se puede realizar de forma ventajosa a una temperatura de 50 a 70°C. El compuesto de un metal del Grupo 4-6 preferiblemente es un compuesto de un metal del Grupo 4. El metal del Grupo 4 preferiblemente es titanio, y su compuesto que va a reaccionar con el complejo de un metal del Grupo 2 preferiblemente es un haluro. En aún una realización adicional de la invención, el compuesto de un metal del Grupo 4-6 también se puede seleccionar de los metales del Grupo 5 y del Grupo 6, tales como compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd. En una realización preferida del proceso de producción del catalizador se agrega un agente que minimiza las turbulencias (TMA) a la mezcla de reacción antes de la solidificación de dichas partículas de la fase dispersada, el TMA es inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción. El agente que minimiza las turbulencias (TMA) o mezclas del mismo preferiblemente son polímeros que tienen cadenas de estructura principal de carbono alifáticas lineales, que pueden estar ramificadas solo con cadenas laterales cortas que sirven para homogeneizar las condiciones de flujo al agitar. Dicho TMA preferiblemente se selecciona en particular entre polímeros de  $\alpha$ -olefinas que tienen un alto peso molecular Mp (según se mide mediante cromatografía de permeación de gel) de aproximadamente 1 a 40 x 10<sup>6</sup>, o mezclas de los mismos. Especialmente se prefieren los polímeros de monómeros de  $\alpha$ -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos, que tienen el peso molecular y la estructura principal como se definió anteriormente, y más preferiblemente el TMA es polideceno. Usualmente, se puede agregar dicho agente que minimiza las turbulencias en cualquiera de las etapas del proceso antes de que comience la formación de partículas, es decir, la última antes de la solidificación de la emulsión, y se agrega a la emulsión en una cantidad de 1 a 1000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, con base en el peso total de la mezcla de reacción. En una realización preferida de la presente invención el procatalizador se obtiene al: preparar una solución de un complejo de magnesio al hacer reaccionar un compuesto de alcoxi magnesio y un donador de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> que comprende un hidrocarburo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o una mezcla de un hidrocarburo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y un hidrocarburo alifático C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>; hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de por lo menos un metal tetravalente del Grupo 4 a una temperatura superior a 10°C e inferior a 60°C, para producir una emulsión de una fase más densa dispersada en aceite insoluble en TiCl<sub>4</sub>/tolueno que tiene una relación molar de metal del Grupo 4/Mg de 0.1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar de metal del Grupo 4/Mg de 10 a 100; mantener las gotas de dicha fase dispersada dentro de un rango de tamaños de 5 a 200  $\mu$ m mediante agitación en presencia de un estabilizante de emulsión mientras se calienta la emulsión para solidificar dichas gotas y agregar el agente que minimiza las turbulencias en la mezcla de reacción antes de la solidificación de dichas gotas de la fase dispersa, dicho agente que minimiza las turbulencias es inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo las condiciones de reacción; y la solidificar dichas partículas de la fase dispersada al calentar y recuperar las partículas de catalizador obtenidas. Dichas fases dispersa y dispersada por lo tanto se pueden distinguir entre sí por el hecho de que el aceite más denso no se disuelve en esta, si está en contacto con una solución de tetracloruro de titanio en tolueno. Una solución de TiCl<sub>4</sub>/tolueno adecuada para establecer este criterio sería una que tenga una relación molar de TiCl<sub>4</sub>/tolueno de 0.1 a 0.3. Las fases dispersa y dispersada también se pueden distinguir por el hecho de que la gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto metálico del Grupo 4 está presente en la fase dispersada, como se muestra mediante la comparación de las respectivas relaciones molares del metal de Grupo 4/Mg. En efecto, por lo tanto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del Grupo 4, que es el precursor del catalizador final, se convierte en la fase dispersada, y procede a través de las etapas de procesamiento posteriores hasta la forma en partículas seca final. La fase dispersa, que aún contiene una cantidad útil de metal del Grupo 4, se puede volver a procesar para recuperar ese metal. Se fomenta la producción de un producto de reacción de dos fases, en lugar de un producto de reacción de una sola fase al llevar a cabo la reacción del complejo de Mg/compuesto metálico del Grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de 10°C pero por debajo de 60°C, preferiblemente entre 20°C y 50°C. Puesto que las dos fases tenderán a separarse naturalmente en una fase inferior más densa y una fase sobrenadante más ligera, es necesario mantener el producto de reacción en forma de emulsión mediante agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizante de emulsión. Las partículas resultantes de la fase dispersada de la emulsión son de un tamaño, forma (esférica) y uniformidad que hacen que el catalizador final sea extremadamente efectivo en la polimerización de olefinas. Esta morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar las partículas, y naturalmente durante las etapas finales de lavado y secado. En contraste, esto es difícil al punto de que resulta imposible lograr dicha morfología a través de precipitación, debido a la falta de control fundamental de la nucleación y el crecimiento, y el gran número de variables que afectan a estos eventos. El donador de electrones preferiblemente es un éster de ácido carboxílico aromático, particularmente los ésteres favorecidos con ésteres que son ftalato de dioctilo y ftalato de bis-(2-etilhexilo). El donador se puede formar convenientemente in situ mediante la reacción de un precursor de cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcohol C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> y/o un diol. El medio de reacción líquido preferiblemente comprende tolueno. Adicionalmente, se pueden utilizar agentes emulsionantes/estabilizantes de emulsión de forma adicional de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilización de la emulsión. Para dicho propósito, por ejemplo, se pueden utilizar surfactantes, por ejemplo, una clase a base de polímeros acrílicos o

metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizantes de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales de éster de tamaño medio que tienen más de 10, preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30, y preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. Se prefieren en particular acrilatos C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> no ramificados tales como metacrilato de poli (hexadecilo) y metacrilato de poli (octadecilo). Se ha encontrado que los mejores resultados se obtienen cuando la relación molar del metal del Grupo 4/Mg del aceite más denso es de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y aquel del aceite de fase dispersa es de 55 a 65. En general, la proporción de relaciones molares del metal del Grupo 4/Mg en el aceite de fase dispersa a aquella del aceite más denso es de por lo menos 10. La solidificación de las gotas de fase dispersada por calentamiento se lleva a cabo de forma conveniente a una temperatura de 70-150°C, usualmente de 90-110°C.

El procatalizador obtenido al final de manera deseable está en la forma de partículas que tienen un rango de tamaños promedio de 5 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 100 µm, más preferiblemente de 20 a 50 µm. Los reactivos se pueden agregar al medio de reacción aromático en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere que en una primera etapa el compuesto de alcoxi magnesio se haga reaccionar con un precursor haluro de ácido carboxílico del donador de electrones para formar un intermedio; y en una segunda etapa el producto obtenido se hace reaccionar adicionalmente con el metal del Grupo 4. El compuesto de magnesio preferiblemente contiene de 1 y 20 átomos de carbono por grupo alcoxi, y el ácido carboxílico debe contener por lo menos 8 átomos de carbono. La reacción del compuesto de magnesio, haluro de ácido carboxílico y alcohol procede satisfactoriamente a temperaturas en el rango de 20 a 80°C, preferiblemente de 50 a 70°C. El producto de esa reacción, el "complejo de Mg", se hace reaccionar con el compuesto metálico del Grupo 4 a una temperatura inferior, para producir la formación de un producto bifásico de aceite en aceite. El medio de reacción utilizado como solvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, ésta última contiene preferiblemente de 5 a 9 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 7 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el medio de reacción líquido utilizado como solvente en la reacción es aromático y más preferiblemente se selecciona de hidrocarburos tales como bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente de bencenos alquilados, incluso más preferiblemente de tolueno y xilenos, y aún más preferiblemente es tolueno. La relación molar de dicho medio aromático a magnesio preferiblemente es inferior a 10, por ejemplo de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 9. El grupo de compuestos de alcoxi magnesio preferiblemente se selecciona del grupo que consiste de dialcóxidos de magnesio, complejos de un dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo que consiste de dialquil magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, haluros de alquilo magnesio y dihaluros de magnesio.

Adicionalmente se puede seleccionar del grupo que consiste de dialcoxi magnesios, diariloxi magnesios, haluros de alcoxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquil magnesio. El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio tal como dicloruro de magnesio o un dialquil magnesio de la fórmula R<sup>x</sup>R<sup>y</sup>Mg, en la que x + y = 2 y x e y están en el rango de 0.3-1.7 y cada uno de R<sup>x</sup> y R<sup>y</sup> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similar o diferente, preferiblemente un alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> similar o diferente. Los alquilos de magnesio típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. Preferiblemente, R<sup>x</sup> es un grupo butilo y R<sup>y</sup> es un grupo octilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butiloctil magnesio, aún más preferiblemente el compuesto de dialquil magnesio es Mg[(Bu)<sub>1.5</sub>(Oct)<sub>0.5</sub>].

El dialquil magnesio, alcóxido de alquil magnesio o dihaluro de magnesio puede reaccionar con un alcohol polihídrico R(OH)<sub>m</sub>, con m que está en el rango de 2-4, o un alcohol monohídrico ROH o una de mezclas de los mismos. Los alcoholes polihídricos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> típicos pueden ser de cadena lineal o ramificada e incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, y trioles tales como glicerol, metilol propano y pentaeritritol. El medio de reacción aromático también puede contener un alcohol monohídrico, que puede ser de cadena lineal o ramificada. Los alcoholes monohídricos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> típicos son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, nbutanol, iso-butanol, sec-butanol, tert. butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol tert. amílico, dietil carbinol, alcohol akt. amílico, alcohol secuencia-isoamílico, tert. butil carbinol. Los alcoholes monohídricos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> típicos son hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil carbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Los alcoholes monohídricos >C<sub>10</sub> típicos son n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, 1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos del catalizador. Los alcoholes monohídricos preferibles son aquellos de fórmula ROH en la que R es un grupo alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, particularmente 2-etil-1-hexanol o 1-octanol.

Preferiblemente, en esencia todo el éster de ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferiblemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferiblemente un dihaluro de ácido dicarboxílico insaturado, aún más preferiblemente dicloruro de ácido ftálico, con el alcohol monohídrico.

El compuesto de un metal tetravalente del Grupo 4 que contiene un halógeno preferiblemente es un tetrahaluro de titanio. Equivalente al tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de alcoxi titanio y un agente de halogenación, que son capaces de formar un tetrahaluro de titanio in situ. El haluro más preferido es el cloruro.

5 Como se sabe, la adición de por lo menos un hidrocarburo halogenado durante el proceso de preparación del procatalizador puede dar lugar a una actividad catalítica más adicionalmente mejorada. Los hidrocarburos halogenados reactivos preferiblemente tienen la fórmula  $R^mX^n$  en la que  $R^m$  es un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , particularmente un grupo hidrocarbilo alifático  $C_1-C_{10}$ ,  $X^n$  es un halógeno, preferiblemente cloro, y  $n$  es un número entero de 1 a 4.

10 Dichos hidrocarburos clorados incluyen monoclorometano, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tetraclorometano, monocloroetano, (1,1)-dicloroetano, (1,2)-dicloroetano, (1,1,1)-tricloroetano, (1,1,2)-tricloroetano, (1,1,1,2)-tetracloroetano, (1,1,2,2)-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, (1,2)-dicloropropano, (1,3)-dicloropropano, (1,2,3)-tricloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, cloruro de isobutilo, cloruro de tert. butilo, (4)-diclorobutano, 1-cloropentano y (1,5)-dicloropentano. Los hidrocarburos también pueden ser insaturados, siempre que la insaturación no actué como veneno en el catalizador final.

15 En la fórmula anterior,  $R^m$  es preferiblemente un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ,  $X^n$  es preferiblemente cloro y  $n$  es preferiblemente 1 o 2. Los compuestos preferidos incluyen cloruro de butilo (BuCl), dicloroalcanos tales como (1,4)-diclorobutano, y cloruro de butilo terciario.

20 La preparación del catalizador como se describe aquí se puede llevar a cabo en forma de tanda, semicontinua o continua. En dicho proceso continuo o semicontinuo, la solución del complejo del metal del Grupo 2 y dicho donador de electrones, que se prepara al hacer reaccionar el compuesto de dicho metal con dicho donador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, se mezcla con por lo menos un compuesto de un metal de transición, que se puede resolver en el mismo medio de reacción líquido orgánico o en uno diferente. Luego se agita la solución obtenida de esta manera, posiblemente en presencia de un estabilizante de emulsión, y luego la emulsión agitada se carga en un reactor de gradiente de temperaturas, en el que la emulsión se somete a un gradiente de temperaturas, dando lugar así a la solidificación de las gotas de una fase dispersada de la emulsión. El TMA preferiblemente esta contenido en la solución del complejo o se agrega a la solución antes de cargar la solución agitada en el reactor de gradiente de temperaturas.

30 Al cargar dicha emulsión agitada en el reactor de gradiente de temperaturas, adicionalmente se puede cargar en ese reactor de gradiente de temperaturas un solvente inerte, en el que las gotas no son solubles, para mejorar la formación de gotas y de esta manera dar lugar a un tamaño de grano uniforme de las partículas del catalizador, que se forman en el reactor de gradiente de temperaturas cuando pasan a través de dicho conducto. Dicho solvente adicional puede ser idéntico al medio de reacción líquido orgánico, que se utiliza para preparar la solución del complejo del metal del Grupo 2 como se explicó anteriormente con mayor detalle.

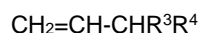
35 Las partículas solidificadas del catalizador posteriormente se pueden recuperar mediante una unidad de filtración en la corriente y preferiblemente se someten a lavado con el fin de eliminar los componentes de partida sin reaccionar.

40 El producto en partículas recuperado se lava por lo menos una vez, preferiblemente por lo menos dos veces, aún más preferiblemente por lo menos tres veces con un hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo, 90°C), que puede incluir una pequeña cantidad, preferiblemente del 0.01-10% en volumen aproximadamente de  $TiCl_4$  o un cloruro de alquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio (DEAC) en este. De forma ventajosa se realiza una etapa de lavado adicional con heptano, aún más preferiblemente con heptano caliente (por ejemplo, 90°C), y aún otra etapa de lavado adicional con pentano. Normalmente una etapa de lavado incluye varias subetapas. Una secuencia de lavado favorecida es, por ejemplo, una etapa de lavado con tolueno a 90°C, dos etapas de lavado con heptano a 90°C y una o dos etapas de lavado con pentano a temperatura ambiente.

Por ultimo, el catalizador lavado se seca, por ejemplo, mediante evaporación o enjuague con nitrógeno.

50 El sistema catalítico que se utiliza de acuerdo con la presente invención también comprende un cocatalizador, preferiblemente un compuesto de alquilaluminio, como se define con detalle a continuación. En caso de que se produzca el procatalizador mediante tecnología en emulsión el cocatalizador se agrega en forma pura o en forma de solución desde un poco antes del comienzo de la formación de la emulsión hasta su adición al líquido de lavado, por ejemplo, tolueno, en una cantidad tal que el contenido de A1 final de las partículas es del 0.05 a 1% en peso, preferiblemente del 0.1 al 0.8% en peso y aún más preferiblemente del 0.2 al 0.7% en peso de las partículas del catalizador final. El contenido de A1 más preferido puede variar dependiendo del tipo de compuesto de A1 y de la etapa de adición. Por ejemplo, en algunos casos la cantidad más preferida puede ser del 0.1 al 0.4% en peso.

En una realización adicional, se puede modificar el procatalizador de Ziegler-Natta al polimerizar un compuesto vinílico en presencia del sistema catalizador, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta, un donador externo y un cocatalizador, cuyo compuesto vinílico que tiene la fórmula:



5 en la que  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se utiliza para la preparación del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) de acuerdo con esta invención. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como agente de  $\alpha$ -nucleación.

10 En lo que respecta a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y en particular a WO 00/68315, incorporadas aquí como referencia con respecto a las condiciones de reacción relativas a la modificación del catalizador así como con respecto a la reacción de polimerización.

15 Como se mencionó anteriormente, para la producción del copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) de acuerdo con la invención, el sistema catalizador utilizado preferiblemente comprende además del procatalizador especial de Ziegler-Natta, un cocatalizador organometálico como componente (ii). De acuerdo con lo anterior, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste de trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de trialkilaluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

El componente (iii) del sistema de catalizadores utilizado es un donador externo representado mediante la fórmula (III)



en la que  $\text{R}^5$  representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

25 En particular se prefiere que  $\text{R}^5$  se seleccione del grupo que consiste de isopropilo, isobutilo, isopentilo, tert.-butilo, tert.-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

30 Ejemplos más específicos de los compuestos de hidroxisilano que son útiles como donadores externos de electrones en la invención son difenildimetoxi silano, dicitropentildimetoxi silano (Donador D), dicitropentildietoxi silano, ciclopentilmetildimetoxi silano, ciclopentilmetildietoxi silano, dicitrohexildimetoxi silano, dicitrohexildietoxi silano, ciclohexilmetildimetoxi silano (Donador C), ciclohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano, ciclopentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano. Aún más preferiblemente, los compuestos de organosilano son dietilamino-trietoxi-silano (Donador U), ciclohexilmetildimetoxi silano (Donador C), o dicitropentildimetoxi silano (Donador D), este último es especialmente preferido.

35 Posteriormente los aditivos como se estableció anteriormente se agregan al copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO), que se recolecta del reactor final del proceso de producción del polímero. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) o durante el proceso de extrusión en un proceso de composición en una sola etapa. Alternativamente, se puede formular una mezcla madre, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) se mezcla primero solo con parte de los aditivos.

40 Las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_8$  (PP-RACO), producido con el proceso resumido anteriormente se pueden ajustar y controlar con las condiciones del proceso como se conoce por el experto, por ejemplo, mediante uno o más de los siguientes parámetros del proceso: temperatura, carga de hidrógeno, carga de comonomero, carga de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, división entre uno o más componentes de un polímero multimodal.

45 Para la mezcla de los componentes individuales de la presente composición de fibra reforzada se puede utilizar un aparato de composición o mezcla convencional, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. Preferiblemente, la mezcla se lleva a cabo en una extrusora de doble tornillo en co-rotación. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora normalmente están en forma de gránulos. Preferiblemente estos gránulos luego se procesan adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de fibra reforzada de la invención.

50 La presente invención también se refiere a artículos para automóvil que comprenden la composición de fibra reforzada como se definió anteriormente.

Adicionalmente, la presente invención también se relaciona con un proceso para la preparación de la composición de fibra reforzada como se describió anteriormente, que comprende las etapas de agregar

(a) copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO),

(b) fibras (F), y

5 (c) polipropileno polar modificado como promotor de adhesión (AP)

a una extrusora y extrudir la misma obteniendo dicha composición de fibra reforzada.

La composición de fibra reforzada de acuerdo con la invención se puede convertir en gránulos y componer utilizando cualquiera de la variedad de métodos de composición y mezcla muy conocidos y utilizados habitualmente en la técnica de composición de resina.

10 La composición de la presente composición de fibra reforzada se puede utilizar para la producción de artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección así como artículos de espuma. Es incluso más preferido el uso para la producción de piezas de lavadoras o lavaplatos así como artículos para automóvil, en particular de interiores y exteriores de coches, como portadores instrumentales, recubrimientos, portadores estructurales, parachoques, molduras laterales, auxiliares de paso, paneles de carrocería, alerones, tableros, 15 molduras interiores y similares.

De acuerdo con una realización preferida, el artículo es un artículo de espuma que comprende la composición de fibra reforzada descrita anteriormente.

Ejemplos de dichos artículos de espuma para aplicaciones para automóviles son portadores instrumentales, recubrimientos, o portadores estructurales.

20 El experto en normalmente conoce los métodos de preparación adecuados de artículos de espuma, ya sea mediante espumación física o química.

Descripción de las figuras

25 Figura 1: relación entre el contenido de etileno (C<sub>2</sub>) en la matriz de los ejemplos de la invención (símbolos cuadrados) y la capacidad de extensión ( $\epsilon_B$ ) de los materiales compuestos, respectivamente; los símbolos redondos indican composiciones con un contenido de GF más elevado.

Figura 2: relación entre el contenido de etileno (C<sub>2</sub>) en la matriz de los ejemplos de la invención (cuadrados) y el módulo de tensión; los símbolos redondos indican composiciones con un contenido de GF más elevado.

Ahora se describirá la presente invención con mayor detalle mediante los ejemplos suministrados a continuación.

## Ejemplos

30 **Ejemplo 1.**

Definiciones/métodos de medición

35 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos siguientes a menos que se defina lo contrario. La densidad se mide de acuerdo con la ISO 1183-187. La preparación de muestras se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007

La temperatura de fusión T<sub>m</sub> se mide de acuerdo con la ISO 11357-3

MFR<sub>2</sub> (230°C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230°C, carga de 2.16 kg).

Cuantificación del contenido de comonomero mediante espectroscopia FTIR

40 El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa después de asignación básica calibrada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa de <sup>13</sup>C de una manera muy conocida en la técnica. Las películas delgadas se comprimen hasta



un espesor de entre 100-500  $\mu\text{m}$  y el espectro se registro en modo de transmisión. Específicamente, se determina el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-etileno utilizando el área de pico corregida en valor de referencia de las bandas cuantitativas encontradas a 720-722 y 730-733  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados cuantitativos se obtienen en base a la referencia con el espesor de la película.

- 5 El módulo de tensión; alargamiento hasta ruptura; límite elástico se miden de acuerdo con la ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 50 mm/min; 23°C) utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (con forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

- 10 Ensayo de impacto Charpy: La resistencia al impacto (mellado) Charpy (Charpy NIS/IS) se mide de acuerdo con la ISO 179 2C/DIN 53453 a 23°C utilizando muestras de ensayo en barra moldeadas por inyección de 80x10x4  $\text{mm}^3$  preparadas de acuerdo con la ISO 294-1:1996.

Los solubles de xileno (XCS, % en peso): El contenido de solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25°C de acuerdo con la ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

Diámetro promedio de fibra:

Determinado de acuerdo con la ISO 1888:2006 (E) , Método B, magnificación al microscopio de 1000.

15 **2. Ejemplos**

Los siguientes ejemplos de la invención IE1 a IE4 y ejemplos comparativos CE1 y CE2 se prepararon al componer en un extrusor de doble tornillo en co-rotación con una configuración de tornillo típica para la mezcla de fibra de vidrio utilizando un rango de temperaturas entre 200 y 240°C.

Tabla 1: Descripción general de la composición y mecánicas para los ejemplos de la invención y comparativos

		IE 1*	IE 2*	IE 3*	IE 4*	CE 1*	CE 2*
PP-1	[% en peso]					42.8	
PP-2	[% en peso]					15.0	
PP-3	[% en peso]					6.0	
PP-4	[% en peso]						59.1
PP-RACO-1	[% en peso]	62.5					
PP-RACO-2	[% en peso]		62.5				
PP-RACO-3	[% en peso]			62.5			
PP-RACO-4	[% en peso]				56.1		
GF-1	[% en peso]	32.0	32.0	32.0	40.0	32.0	
GF-2	[% en peso]						38.0
AP-1	[% en peso]				2.0	1.5	2.0
AP-2	[% en peso]	1.5	1.5	1.5			
MB-1	[% en peso]					0.7	
MB-2	[% en peso]	2.0	2.0	2.0	1.9		
MFR2	[g/10min]	4.2	16.6	6.2	21	4.0	31

## ES 2 606 355 T3

		IE 1*	IE 2*	IE 3*	IE 4*	CE 1*	CE 2*
C2	[% en peso]	1.8	2.8	3.3	4.2	0.0	0.0
TM	[MPa]	7060	6362	6158	7589	7500	8702
TS	[MPa]	100	95	90	99	110	126
EB	[%]	3.4	3.8	4.2	4.3	2.8	2.3
NIS	[kJ/m <sup>2</sup> ]	9.4	9.3	9.4	11.9	12.0	12.6

\* Parte restante hasta el 100% en peso son aditivos típicos como antioxidantes.

TM Módulo de tracción

TS Resistencia a la tracción

EB Alargamiento hasta ruptura

NIS Impacto Charpy (mellado)

PP-1 es el homopolímero de propileno comercial "HG265FB" de Borealis AG con un MFR<sub>2</sub> de 26 g/10 min, una temperatura de fusión de 161°C, y una densidad de 0.905 g/cm<sup>3</sup>;

PP-2 es el homopolímero de propileno comercial "HJ120UB" de Borealis AG con un MFR<sub>2</sub> de 75 g/10 min, una temperatura de fusión de 164°C, y una densidad de 0.905 g/cm<sup>3</sup>;

PP-3 es el homopolímero de propileno comercial "BE50" de Borealis AG con un MFR<sub>2</sub> de 0.3 g/10 min, una temperatura de fusión de 164°C, y una densidad de 0.905 g/cm<sup>3</sup>;

PP-4 es el homopolímero de propileno comercial "HL512FBW" de Borealis AG con un MFR<sub>2</sub> de 0.3 g/10 min, y una densidad de 0.905 g/cm<sup>3</sup>;

PP-RACO-1 es un copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) con un MFR<sub>2</sub> de 14 g/10 min, una temperatura de fusión de 155°C, un contenido de etileno del 1.8% en peso, y un contenido de XCS del 2.3% en peso;

PP-RACO-2 es el copolímero aleatorio de polipropileno comercial (PP-RACO) "RJ470MO" de Borealis AG con un MFR<sub>2</sub> de 70 g/10 min, una temperatura de fusión de 150°C, un contenido de etileno del 2.8% en peso, un contenido de XCS del 5% en peso, una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup>, y un módulo de tracción de 1,200 MPa;

PP-RACO-3 es el copolímero aleatorio de polipropileno comercial (PP-RACO) "RF366MO" de Borealis AG con un MFR<sub>2</sub> de 20 g/10 min, una temperatura de fusión de 151°C, un contenido de etileno del 3.3% en peso, un contenido de XCS del 6.0% en peso, una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup>, y un módulo de tracción de 1,200 MPa;

PP-RACO-4 es un copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) con un MFR<sub>2</sub> de 112 g/10 min, una temperatura de fusión de 152°C, un contenido de etileno del 4.1% en peso, y un contenido de XCS del 10% en peso;

GF- 1 son las fibras de vidrio comerciales "Thermo Flow® Chopped Strand 636 for PP" de Johns Manville, que son fibras de vidrio E recubiertas con un silano con base en tamaño, una longitud de 4 mm, y un diámetro promedio de 13 µm;

GF-2 son las fibras de vidrio comerciales "Vetrotex EC13 P968" de Saint-Gobain Vetrotex International, Alemania, que es una fibra de vidrio de corte corta con 13 µm de diámetro promedio de fibra y 6 mm de longitud que esta recubierta en su superficie;

## ES 2 606 355 T3

- AP- 1 es el polipropileno comercial funcionalizado con anhídrido maleico "Exxelor PO1020" de Exxon Mobil con una densidad de 0.9 g/cm<sup>3</sup>, un MFR<sub>2</sub> de 430 g/10 min y un contenido de MAH del 1.0% molar;
- AP-2 es el polipropileno comercial funcionalizado con anhídrido maleico "Scona TPPP 2112FA" de Kometra GmbH, Alemania, con una densidad de 0.9 g/cm<sup>3</sup>, que tiene un MFR<sub>2</sub> de 5 g/10 min y un contenido de MAH del 1.2 % molar.
- MB-1 es la mezcla madre de negro de carbono comercial "CMB 520 black 7 - PE 30" de QolorTech bv, Países Bajos, que consiste de el 30% en peso de Pigmento Negro 7, el 40% en peso de CaCO<sub>3</sub>, y el 30% en peso de LDPE
- MB-2 es el mezcla madre de negro de carbono comercial "Plasblak PE4103" de Cabot Corporation, Alemania

Se ha producido PP-RACO-1 de la manera siguiente:

5 El catalizador utilizado en el proceso de polimerización de PP-RACO-1 se ha producido como sigue: Primero, se suspendió 0.1 mol de MgCl<sub>2</sub> x 3 EtOH bajo condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a una temperatura de -15°C y se agregaron 300 ml de TiCl<sub>4</sub> frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel.

10 Luego, la temperatura de la suspensión se incrementó lentamente hasta 20°C. A esta temperatura, se agregaron 0.02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se incrementó hasta 135°C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Luego, se agregaron otros 300 ml de TiCl<sub>4</sub> y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. Luego, el componente catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y su proceso de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Como cocatalizador se utilizó trietilaluminio (TEAL) y como donador dicitlopentil dimetoxisilano (donador D). La relación de aluminio a donador fue de 5 mol/mol. Antes de la polimerización, el catalizador se prepolimerizó con vinil ciclohexano en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(vini1 ciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El proceso respectivo se describe en los documentos EP 1 028 984 y EP 1 183307.

Se ha producido PP-RACO-4 como sigue

El catalizador utilizado se describió en la página 25 del documento WO 2009/040201. Se han utilizado como cocatalizador trietilaluminio (TEAI) y como donador externo ciclohexilmetil dimetoxisilano (donador C).

20 Tabla 2: Preparación de PP-RACO-1 y PP-RACO-4

		PP-RACO-1	PP-RACO-4
Donador	[- ]	D	C
Prepol			
T	[°C]	25	30
p	[bar]	52	54
t <sub>RES</sub>	[h]	0.35	0.35
C <sub>2</sub>	[% en peso]	0	0
Bucle			
T	[°C]	65	70
p	[bar]	55	56

## ES 2 606 355 T3

		PP-RACO-1	PP-RACO-4
t <sub>RES</sub>	[h]	0.38	0.38
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	19	105
C <sub>2</sub>	[% en peso]	1.35	1.2
XCS	[% en peso]	2.4	3.0
GPR			
T	[°C]	80	80
p	[bar]	23	25
t <sub>RES</sub>	[h]	1.1	1.07
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	14	110
C <sub>2</sub>	[% en peso]	1.8	4.1
XCS	[% en peso]	2.3	10.0
Bucle de división/GPR	[%]	56/44	50/50

Prepol define prepolimerización

Bucle define la fracción de polipropileno (A)

GPR define la fracción de copolímero de propileno (B)

5 C<sub>2</sub> es el contenido de etileno

T es la temperatura dentro del reactor

p es la presión dentro del reactor

t<sub>RES</sub> es el tiempo de residencia promedio en el reactor

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de fibra reforzada que consiste de
  - (a) un copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO),
  - (b) fibras (F), y
- 5 (c) un polipropileno polar modificado como promotor de adhesión (AP),
  - (d) opcionalmente una mezcla madre, y
  - (e) opcionalmente uno o más aditivos,en la que
  - (i) el copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO) que tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 de por lo menos 5 g/10 min,
  - (ii) las fibras (F) se seleccionan del grupo que consiste de fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras minerales, fibras cerámicas y fibras de grafito,
  - (iii) el polímero completo contenido en la composición reforzada forma una fase continua que es la matriz de la composición de fibra reforzada.
- 10 2. Composición de fibra reforzada de reivindicación 1, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) comprende del 1.0 a 5.0% en peso de etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.
3. Composición de fibra reforzada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) medido de acuerdo con la ISO 16152 (23°C) de no más de 20% en peso.
- 20 4. Composición de fibra reforzada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO) tiene una distribución de pesos moleculares o de comonomero monomodal, bimodal o multimodal.
5. Composición de fibra reforzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el índice de fluidez total MFR<sub>2</sub> (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 es de por lo menos 4 g/10 min.
- 25 6. Composición de fibra reforzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el módulo de tensión total es de por lo menos 5000 MPa.
7. Composición de fibra reforzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las fibras (F) son fibras de vidrio.
8. Composición de fibra reforzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende
- 30 (a) 30 a 75% en peso de un copolímero aleatorio de polipropileno que comprende etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (PP-RACO),
  - (b) 20 a 45% en peso de fibras (E), y
  - (c) 0.5 a 5.0% en peso de un polipropileno polar modificado como promotor de adhesión (AP),
- 35 con base en el peso total de la composición de fibra reforzada.
9. Artículo para automóviles que comprende la composición de fibra reforzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
10. Un artículo de espuma que comprende la composición de fibra reforzada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Proceso para la preparación de la composición de fibra reforzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8 que comprende las etapas de agregar

(a) un copolímero aleatorio de polipropileno (PP-RACO),

(b) las fibras (F), y

5 (c) el polipropileno polar modificado como promotor de adhesión (AP)

a una extrusora y extrudir la misma obteniendo dicha composición de fibra reforzada.

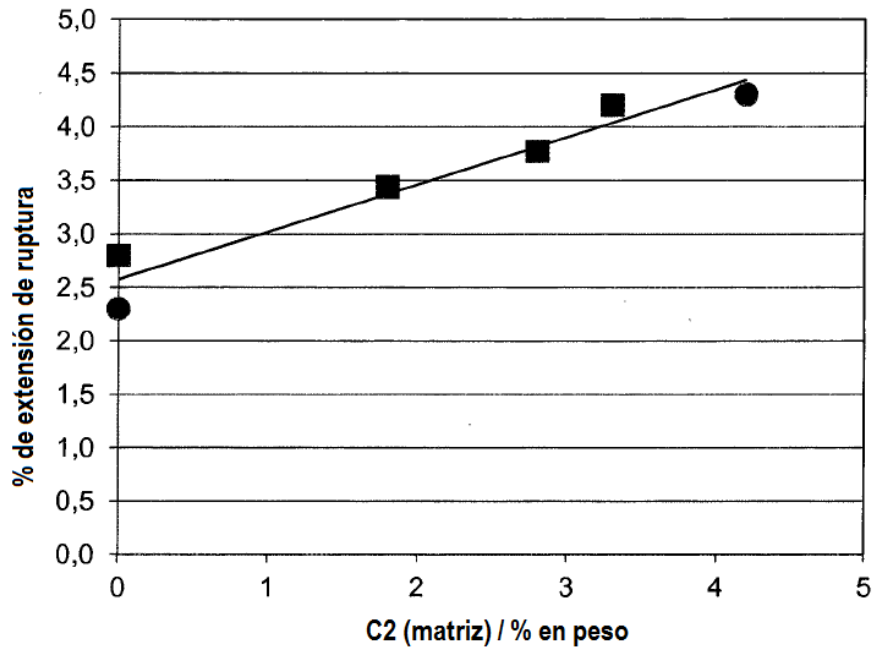


Figura 1:

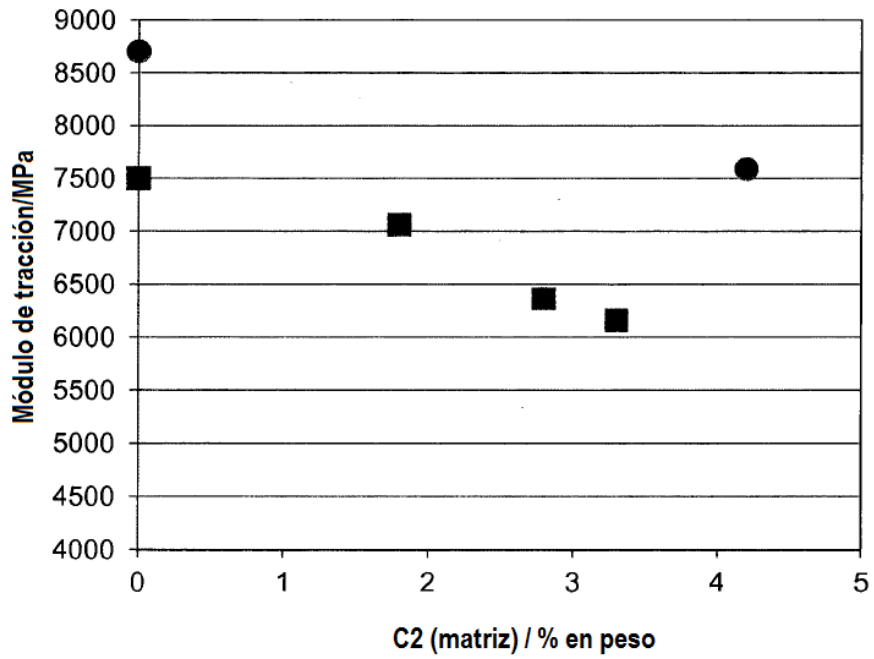


Figura 2: